

NAGY TAMÁS ZOLTÁNNÉ

Cink-foszfát helyettesítése nehézfémmentes előkezeléssel kataforetikus festősorokon

A cikk bemutatja az SAE1008/1010 standard Q panelen, gömbgrafitos öntvényalkatrészen a korróziós folyamatokat, sóspáratesztel, kataforetikus mártó lakkozás előtti cink-foszfátos, vas-foszfátos felület-előkezeléssel. A vas-foszfátos mintalemezekenél és alkatrészeknél az 504 órás sóspárateszt esetében, a keresztkarc mentén az alározsdásodás mértéke nem érte el az 1 mm-t, passziválást alkalmazva.

1. Bevezető

A járműiparban elfogadott festési technológia a kataforetikus mártófestés (KTL festés). A festés előtt az alkatrészek felületét elő kell készíteni, hogy az alapfém és a festékbevonat között a legjobb tapadást tudjuk elérni, és az alkatrész korrózióval szembeni ellenállóságát növeljük. A korrózió elleni védelem mértéke nagymértékben függ az alapozó bevonat előtti konverziós réteg minőségétől.

A fémek korrózióállóságának növelésére foszfátózással, 1864-ben *Ch. de Bussy* szabadalmaztatott eljárást [1]. A napjainkban használatos foszfátózási eljárás alapjait, a vasfoszfátózást, 1906-ban *T. W. Coslett* [2] szabadalmaztatta Birminghamban. Közel egy időben, Franciaországban, az USA-ban és Németországban is hasonló szabadalmakat tettek közzé [3, 4, 5].

A zsirtalanítást követően *Coslett* forrásban levő foszfor-savas oldatba mártotta a vasalkatrészeket, később pedig vasat és különféle aditívokat is adagolt az oldatba, pl. dihidrogén-foszfátot, aminek hatására vas-foszfát-szerű réteg alakult ki a felületen [6]. Ezután olajjal, kencével, krómsavval, lakkal, festékekkel utókezelt a felületet, mert az így kialakított előkezelésnek még nem volt megfelelő a korrózióállósága.

1909-ben kezdtek cink-foszfát fürdőket alkalmazni, majd 1911-ben *R. G. Richards* [7] vas- és acélfelületeken mangán-dihidrogénfoszfát oldatban mangán-foszfát réteget hozott létre.

A cink-foszfátózás előkezeléssel a bevonatok védőhatása többszörösére nőtt a vas-foszfáttal szemben, és így megindult az ipari alkalmazása. A „Parkerisierung” eljárásnak köszönhetően a cink-foszfáttal kezelt felületek mennyisége duplájára nőtt [8, 9]. Az USA-ban 1931-ben ebből a Parker-sóból több mint 1000 tonnát használtak fel éves szinten a rozsdá elleni védelemben, 20 millió m² vasfelületre [10].

Nagy Tamás Zoltánné Fekete Mónika vegyész-mérnök, környezetmérnök, műszaki környezeti szakmérnök, Lean szakmérnök. 2007-től a Knott Technik-Flex Kft. Felületkezelő Üzem üzemvezetője, műszaki igazgatója, majd ügyvezető igazgatója.

Más területeken is kezdetét vette a vasfelületek rozsdá elleni védelme, 1934-ben mintegy 36 millió m² felületet kezelték [11], ehhez hozzájárult a szórótechnológia bevezetése (1934), amivel a kezelési idő több órától 1-5 percre csökkent le.

A szakirodalomban ma már számos tanulmányt lehet találni a kataforetikus mártó lakkozás előtti nanotechnológiáról, de a plazmaállapotú gázokkal történő felület-előkezelésre is [12, 13].

A hagyományos előkezelés esetén a cink-foszfátózás ma is a legelfogadottabb foszfátózó eljárás. Az ún. trikationos cink-foszfát konverziós réteg biztosítja ugyanis a legjobb korrózió elleni védelmet, de számos hátránya is van. Az oldat egyik komponense, a nikkellel, a rákkeltő anyagok listáján szerepel, tehát a dolgozók egészségére káros lehet.

Az egészségvédelem, a munkakörnyezet-, valamint a levegővédelem mellett a környezetvédelmet is szem előtt kell tartani. A nikkellel, mint nehézfém megjelenik a felületkezelés során keletkezett szennyvízben, amit iszap formájában kell leválasztani.

E mellett a foszfátózáskor, a konverziósréteg-képződés mellett egy párhuzamos reakció is lejátszódik, ez az iszapképződés. Ezt az iszapot a cink-foszfát oldatból folyamatosan el kell távolítani, azaz ki kell szűrni, ami szintén környezetterhelő anyag lesz, annak nehézfém tartalma miatt.

Mivel a legjobb korrózióval szembeni ellenállóságot a trikationos cink-foszfát oldattal lehet elérni, ezért, a fenti szempontokat is figyelembe véve kihívást jelentett ennek az oldatnak a kiváltása.

2. Kísérleti rész-anyagok és módszerek

SAE1008/1010 standard Q panelen és GG25-ös gömbgrafitos öntvényen trikationos cink-foszfát, vas-foszfát + passziváló oldattal való előkezelés, majd kataforetikus mártó lakkozás után tanulmányoztuk a korróziós folyamatokat. A passziválás arra szolgál, hogy a vas-foszfátos konverziós réteg kialakítása során, amikor a konverziós réteg nem fedi le teljesen az alapfémeket, ott a passziválószer ezeket a „lyukakat” eltömíti, ez által a felületen a korrózió elleni védelem

megnövelhető. Passziválószerként trietoxi-propil-amino-szilán alakú polimert alkalmaztunk.

A korróziós tesztek EN ISO 9227 szabvány szerint végeztük Inteszt SF450-es sópermet kamrában, a kereszt-karc mentén levő aláozsdásodás mértékét a DIN 53210 szabvány szerint határoztuk meg, a hólyagosodást a DIN EN ISO 4628-2 szabvány szerint soroltuk be.

A felületen kialakított festékbevonat rétegvastagságát Phynix Surfex rétegvastagság-mérővel ellenőriztük.

A festékbevonat tapadását rácsvágással vizsgáltuk, a DIN EN ISO 2409 szabványnak megfelelő Elcometer 1542 műszerrel, a tapadást az MSZ 9640/25 szabvány szerint értékeltük.

Az előkezelő vegyszerek esetében az oldat koncentrációját pontszámokban adjuk meg, és lúgpontszámoknak, illetve savpontszámoknak nevezzük. A meghatározott mennyiségű oldatot titráljuk mérőoldattal, sav-bázis reakcióval. A reakció végpontját az indikátorok színátcsapása jelzi. A fogyott mérőoldat ml-e adja a pontszámot.

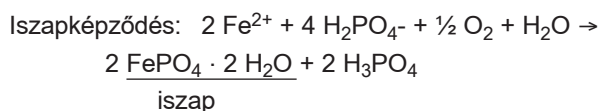
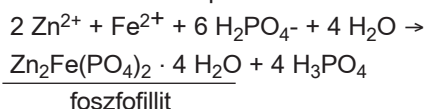
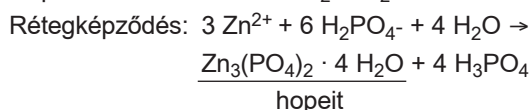
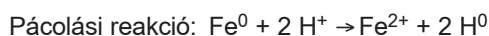
A használt vas-foszfát oldat: Dexphos 2550, Dexphos 2550W vegyszer, 55 °C-on, 11,5 összessav pontszámú, 4,6 pH-jú vizes oldata volt. Passziválóként Quaker Seal HTEC 4200 vegyszer, környezeti hőmérsékleten, 10,6 összeslúg pontszámú, 7,6 pH-jú vizes oldatát alkalmaztuk.

A trikationos-foszfát alapvegyszere Bonderite M-ZN 4452, 53,5 °C-on, 17,8 összessav pontszámú, 0,5 szabad savpontszámú vizes oldata, melyben a gyorsító pontszáma 3 volt.

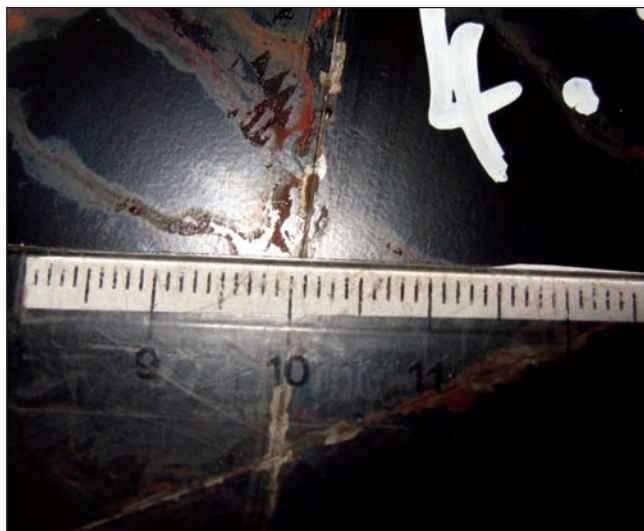
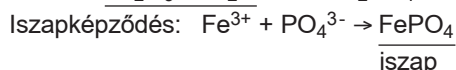
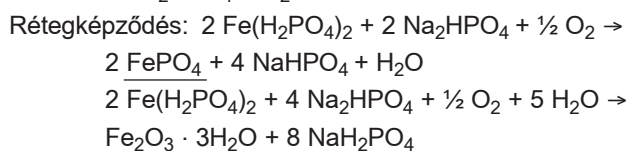
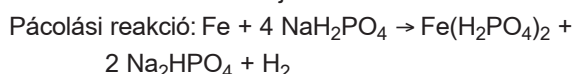
KTL festék, Aqua EC-3000, melynek szárazanyag-tartalma 14,6%, pH-ja 5,9, MEQ (milli-ekvivalens savmennyiség) értéke 36,5 és 30,1 °C hőmérsékletű.

A konvejpálya sebessége 0,4 m/min.

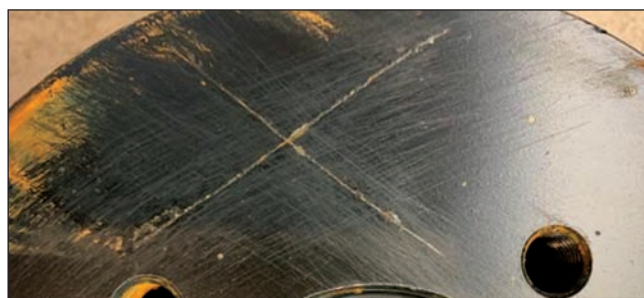
Cink-foszfátózás során lejátszódó reakciók:



Vas-foszfátózás során lejátszódó reakciók:



■ 1. ábra. KTL festett mintalemez cink-foszfátos előkezeléssel, „X” keresztkarccal bemetszve, 504 órás sóspárás közegben tartózkodás (korróziós teszt) után készült fényképe. (Forrás: saját fotó)



■ 2. ábra. KTL festett öntvény, vas-foszfát + passziválás előkezeléssel, „X” keresztkarccal bemetszve, 504 órás sóspárás közegben tartózkodás (korróziós teszt) után készült fényképe. (Forrás: saját fotó)



■ 3. ábra. KTL festett mintalemez, vas-foszfát + passziválás előkezeléssel, „X” keresztkarccal bemetszve, 504 órás sóspárás közegben tartózkodás (korróziós teszt) után készült fényképe. (Forrás: saját fotó)

1. táblázat. Az 504 órás sópáratesztek eredményei

Vizsgálat	Cink-foszfát, mintalemezen	Vas-foszfát passzivalással öntvényen	Vas-foszfát passzivalással mintalemezen
Alározsdásodás (mm)	1	1	1
Átrozsdásodás (Ri)	0	0	0

3. Kísérleti eredmények és azok értelmezése

Az alapfémeket előkezeltük, melynek során vas-foszfát, vagy cink-foszfát konverziós réteg alakult ki. Előkezelés után KTL festéssel készült festékbevonat a felületen, melynek a beégetése 180 °C-on kemencében történt.

A festett mintadarabok 24 órán át pihentek, és utána alapfémig bemetszve, úgynevezett keresztkarcot készítettünk rajtuk.

Azután sópermetkamrába helyeztük 504 órára, majd a korróziós tesztet kiértékeljük, azaz megmértük mm-ben, hogy a keresztkarcok mentén mennyi festék vált le a felületről. Ezt nevezzük az alározsdásodás mértékének a keresztkarc mentén.

A másik kiértékelés az átrozsdásodás mértéke, amikor a korróziós teszt után a festett felületeken azt vizsgáljuk, hogy kialakult-e korróziós „pont”, melynek Ri mértékét a vonatkozó szabvány szerinti számozással jelöljük.

A korróziós tesztek fényképeit az 1–3. ábrák mutatják be, az eredményeket az 1. táblázatban rögzítettük.

Az 1. táblázat eredményei alapján megállapíthatjuk, hogy az alározsdásodás mértéke a korábban alkalmazott és elfogadott cink-foszfátos előkezelés esetén 1 mm volt. A vas-foszfátos előkezeléssel és passzivalással a mintalemezen és az öntvényen is az alározsdásodás mértéke szintén 1 mm volt.

A mintalemezeken és az öntvényalkatrészen a festékréteg-vastagság 24–28 µm között volt.

A festékréteg tapadásának a megfelelősége, rácsvágással ellenőrizve, mindhárom esetben Gt 0 minősítéssel volt jellemezhető.

4. Következtetések

A KTL festett, hidegen hengerelt, 1 mm vastag, Q panel cink-foszfát oldattal előkezelve, majd az EN ISO 9227 szerinti sópermetállósági vizsgálatot elvégezve, 504 óra után, a keresztkarc mentén 0–1 mm-nyi alározsdásodást mutatott. Vas-foszfát oldattal képzett konverziós réteg esetén ahhoz, hogy az elvárt korrózióvédelem biztosított legyen a konverziós réteget passzivalással „le kell zárni”. Szilán alapú passzivalással a korrózió elleni védelmet ezáltal 200–300 órával meg lehet növelni. A vas-foszfátózás után még passzivalással is előkezelt Q panel esetén az alározsdásodás mértéke így már nem haladta meg az 1 mm-t.

Amennyiben KTL festés előtt az alkatrészeket a vas-foszfát oldattal kialakított konverziós réteget és passzivalást alkalmazunk, elérhetjük azt az elvárt minőséget, amit

korábban a cink-foszfát oldat biztosított, és emellett a vasfoszfátózás + passzivalás eljárás számos előnnyel is szolgál. A vas-foszfátózásnál alig keletkezik az oldatban iszap, a felületi réteg nem tartalmaz nehézfémeket, így a szennyvízben és a szennyvíziszapban sem jelenik meg a nikkel. Addig, amíg a cink-foszfát előtt zsirtalanítást is kellett alkalmazni, ami egy fűtött zóna alkalmazását igényelte az előkezelő soron, addig a vas-foszfátos eljárás a konverziós réteg kialakítása mellett még a zsirtalanítást is képes biztosítani. Cink-foszfátózás esetén tehát két fűtött zóna szükséges, míg a vas-foszfátózásnál csak egy, mivel a passzivalás környezeti hőfokon működik. A környezetvédelem mellett az üzem-egészségügyi kockázat is csökken, mivel nincs jelen az allergiát okozó és rákkeltő nikkel az előkezelő soron használt vegyszerekben.

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetet mond a Knott Technik-Flex Kft.-nek, hogy a kísérleteket elvégezhetette és *Kern Istvánnak* (Metalchem Kft.), aki a vegyszereket biztosította és szakmai segítséget nyújtott.

Irodalom

- [1] EP 43 630 (1864) *De-Bussy, Ch.* (Ch. Proctor közlése alapján: An old patent covering the rust proofing of iron and steel. *Metal Industry* (New York) 16 (1918) 6, 259–260)
- [2] DRP 310756 (1918) *Schmidting, W.*
- [3] USP 870937 (1907) *Coslett, T. W.*
- [4] DRP 209805 (1909) *Coslett, T. W.*
- [5] FP 423241 (1910) *Coslett, T. W.*
- [6] EP 15628 (1908) *Coslett, T. W.*
- [7] EP 17563 (1911) *Richards, R. G.*
- [8] *Giving Metals a Rust Proofing Treatment*, *Iron Age* 99 (1917), 586–588
- [9] *Macchia, O.*: in (Macchia, O.: *Der Phosphatrostschutz*. Verlag Chemie, Berlin, 1941), 9, Fußnote 49
- [10] *Burkhardt, A., Sachs, G.*: „Die Phosphatrostschutzverfahren” in *Korrosion 2* (Bericht über die 2 Korrosionsschutztagung in Berlin am 17.10.1932), Berlin, VDI-Verlag, 47–57
- [11] *Darsey, V. M.*: Preparation of Iron and Steel for Painting. *Ind. Eng. Chem.* 27 (1935) 10, 1142–1143
- [12] *Peres, R. S.; Cassel, E.; Ferreira, C. A.; Azambuja, D. S.*: Grain Refiner Effect of Black Wattle Tannin in Iron and Zinc Phosphate Coatings, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2014) 2706–2712
- [13] *van Ooij, W. J.; Connors K. D.*: Novel Pretreatments of Metals for Corrosion Protection by Coatings: Part I, Plasma Polymerized Hexamethyldisiloxane on Cold-Rolled Steel, *Organic Coatings for Corrosion Control* (1998) 322–334